



TITLE:

35.各種ガスの凝縮(基研研究会「相転移研究の新手法とその応用」,研究会報告)

AUTHOR(S):

野溝, 国生

CITATION:

野溝, 国生. 35.各種ガスの凝縮(基研研究会「相転移研究の新手法とその応用」,研究会報告). 物性研究 1989, 51(5): 542-551

ISSUE DATE:

1989-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/93530>

RIGHT:

35. 各種ガスの凝縮

航技研 野 溝 国 生

まえがき

凝縮点に於て、経験的に観測される理想気体からのずれを α とする。すると凝縮点に於ける気体の状態方程式は次のようにかける。

$$p''v''/NkT = 1 + \alpha \quad \alpha < 0$$

T : 温度, p'' : 凝縮点に於ける気体圧力, N : 気体分子の数

v'' : 凝縮点に於ける気体の比容積, k : ボルツマンの定数

すべての実験データが示しているように、温度が下がるにしたがって、気体の状態方程式は、理想気体のそれに近づく、つまり上式に於て、 T が 0 に近づくにしたがって、 α は 0 に近づく。この事は一般の理論では証明されないが、^{1)~3)} この理論ではよく証明される。⁴⁾

1. 基礎式

レナード-ジョーンズ型ポテンシャルを、

$$U(r)$$

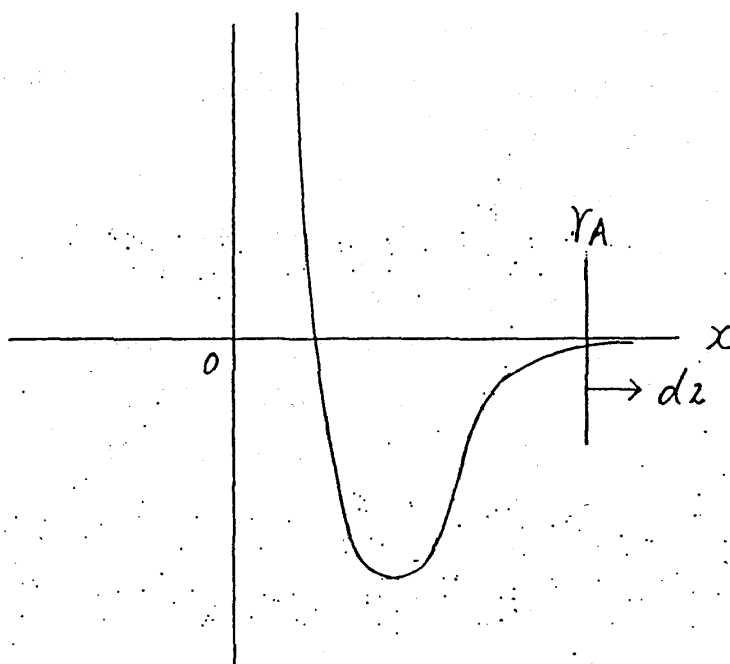


Fig 1 schematic drawing of potential field

$$U(r) = U_0 \left[\frac{6}{n-6} \left(\frac{r_0}{r} \right)^n - \frac{n}{n-6} \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad n=9 \quad (1)$$

単位体積当りの分子密度 $n(r)$ (＝一定) とすれば $r=0$ の点に及ぼす容器全体の分子のもつポテンシャルの影響は,

$$\int_0^\infty n(r) \cdot U(r) \cdot 4\pi r^2 dr \quad (2)$$

r_A から ∞ までの積分をとると,

$$\begin{aligned} & \int_{r_A}^\infty n(r) \cdot U(r) \cdot 4\pi r^2 dr \\ &= n(r) \cdot 4\pi \left[\frac{6}{n-6} (r_0)^n \frac{r_A^{-(n-3)}}{n-3} - \frac{n}{n-6} (r_0)^n \frac{1}{3} r_A^{-3} \right] \cdot (-1). \quad (3) \end{aligned}$$

分子の代表的半径 r_0 とし, $r_A = 100 r_0$ くらいにとれば, (3) 式は 0 に近くなり, $r_A \geq 100 r_0$ に於ける分子はほとんど $r=0$ に於けるポテンシャルに影響しない。よって分子のポテンシャルを Fig. 2 の如く単純化する。

液面に於て, 1 分子が $N1$ 個分子によってかこまれているとすると, (ϕ : 単分子ポテンシャル)

$$\phi'' = N1 \cdot \phi \quad (\phi'': \text{液面ポテンシャル}) \quad (4)$$

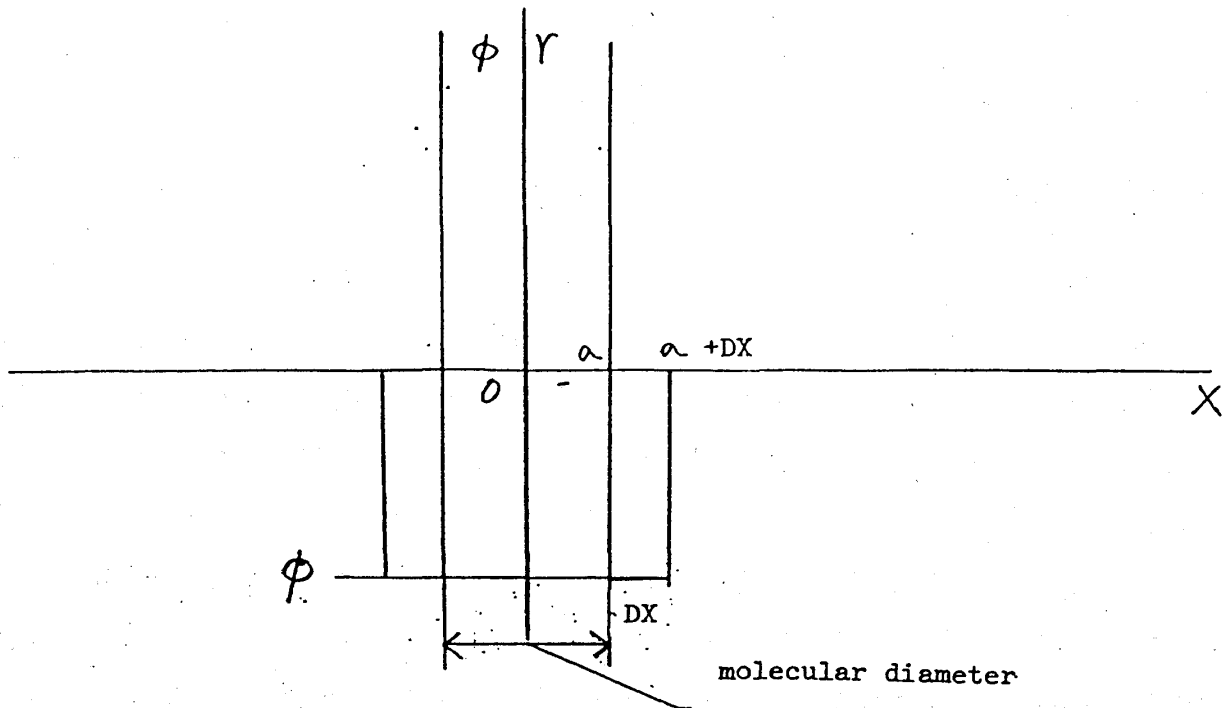


Fig 2 schematic drawing of potential field

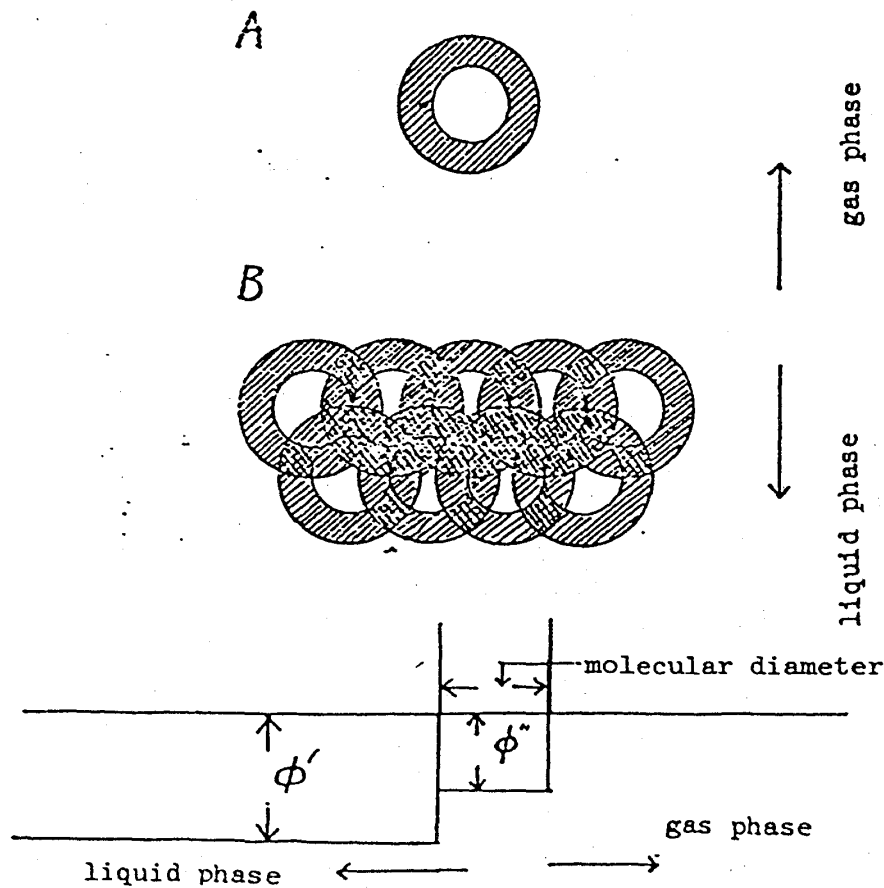


Fig 3 Relationship between the liquid phase and the gas phase

液滴内部で、1分子が平均 $N/2$ 個分子によってかこまれていると、(ϕ' :液中ポテンシャル)

$$\phi' = N/2 \cdot \phi \quad (5)$$

最密立方格子では、1分子をとりまく分子数が液滴内部では12個、液滴表面では9個、

$$\phi''/\phi' = 0.75 \quad (6)$$

この形では液面、液中の分子密度は同一である。よって液面分子の存在確率が1.0なら液中分子の存在確率も1.0液中では、液面ポテンシャルより深いにもかかわらず、液面、液中の分子密度が同じであり、ボルツマン統計はやぶれている。一般に、液面では液中より分子密度は低い、液中ポテンシャルを ϕ' とすれば、液面ポテンシャルは $3/4\phi'$ 程度であり、 $1/4\phi'$ 程度表面では浅く、 $\exp(-\frac{1}{4}\phi'/kT)$ (存在確率比) は、1.0 よりかなり大きく、ボルツマン統計はやぶれている。詳細釣合の原理より、気相から液相に流入する分子数は、液相から気相に流出する分子数に等しく、気相のポテンシャルを0とすれば、液面で0より大なるエネルギーを持つ分子密度は $\exp(\phi''/kT)$ これは液面、気相で相等しい。(液滴分子密度1.0、非圧縮性仮定) よって、凝縮点の気体比容積 v'' 、液滴比容積を v' 、とすれば、

$$v'' = v' \exp(-\phi''/kT) \quad (7)$$

1 個の分子が液面をはなれる確率は $\exp \phi''/kT$ に比例し、2 個の分子が対になって気相に出る確率は $(\exp \phi''/kT)^2 / \exp(\phi/kT)$ に比例する。 $\exp \phi/kT$ でわってあるのは、2 分子が対になって液面をはなれる時、2 分子対の間のポテンシャルエネルギーは、液面をはなれるポテンシャルエネルギーとは関係ないからである。この確率の単独分子が液面をはなれる確率に対する比は $\exp(\phi''/kT)/\exp \phi/kT$ ：これは理想気体としてふるまわない。又 1 分子を中心として考えた場合、その分子を中心として平均 5 個程度の分子が存在するので $5.0 (\exp \phi''/kT)/\exp \phi/kT$ が理想気体としてふるまわない。更に 2 分子が対になって液面をはなれるので 2 をかける。つまり全体として

$$10.0 (\exp \phi''/kT)/\exp \phi/kT \quad (8)$$

が理想気体としてふるまわない。

真実ポテンシャルと井戸型ポテンシャルのずれについては、Fig. 4 に示す如く、 a, b, c, d, e とし今 2 体問題のみを考え、真実ポテンシャルと井戸型ポテンシャルの状態和が等しくなるように、井戸型ポテンシャルの形をきめることは出来る。 ϕ_0 ：井戸型ポテンシャル、 ϕ_r ：真実ポテンシャルとすれば、

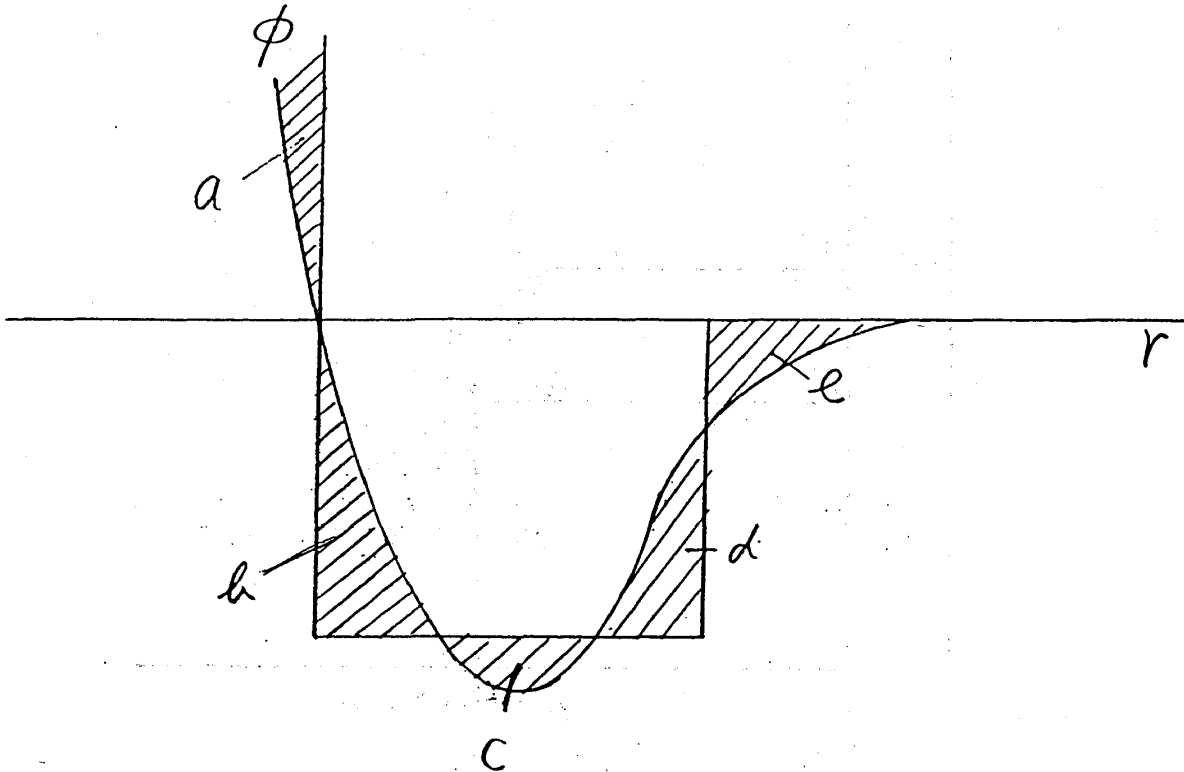


Fig 4 schematic drawing of potential field

$$\int_0^{\infty} \exp(\phi_0/kT) \cdot 4\pi r^2 dr = \int_0^{\infty} (\exp \phi_r/kT) 4\pi r^2 dr \quad (9)$$

となる。 ϕ_0 は温度によって少し変る。

容器がポテンシャルと仮定すれば、壁近くの分子の存在確率は、容器の内部に比して小となる。よって内部と同密度でポテンシャルを壁中に分布させると、壁面、壁中分子密度が同一となる。壁中固定ポテンシャルから脱出不能分子は、圧力とならず圧力項からのぞく、2体問題近似で考えると、この値の $(1 - \exp \phi/kT) \cdot 100\%$ に相当、 $\exp(\phi/kT) \cdot 100\%$ は圧力として寄与する。よって $p''v''$ は (p : 圧力, v : 比容積, $''$ 飽和状態, i : 理想状態, $\exp(\phi/kT) \cdot 100\%$ の分子はボルツマン統計にしたがう, $A = 1 - \exp \phi/kT$)

$$p''v''/p_i v_i = 1 - A \cdot 10.0 \cdot (\exp \phi''/kT) / \exp \phi/kT \quad (10)$$

温度が下がるにしたがい、凝縮点の蒸気は理想気体に近づく。(10) 式と実験式は半定量的に一致する。これは Maxwell の等面積則から出てこない。

容器内でポテンシャルの深さ $\phi = 0$ の所では分子は理想気体としてはたらく、 $\phi \neq 0$ でない所は仮想的にここに理想気体分子を満たしたとして計算すべきである。 $\phi \neq 0$ なる領域が存在しない時、つまり容器内で分子が理想気体としてふるまい得る場合、容器内の総分子数 N は

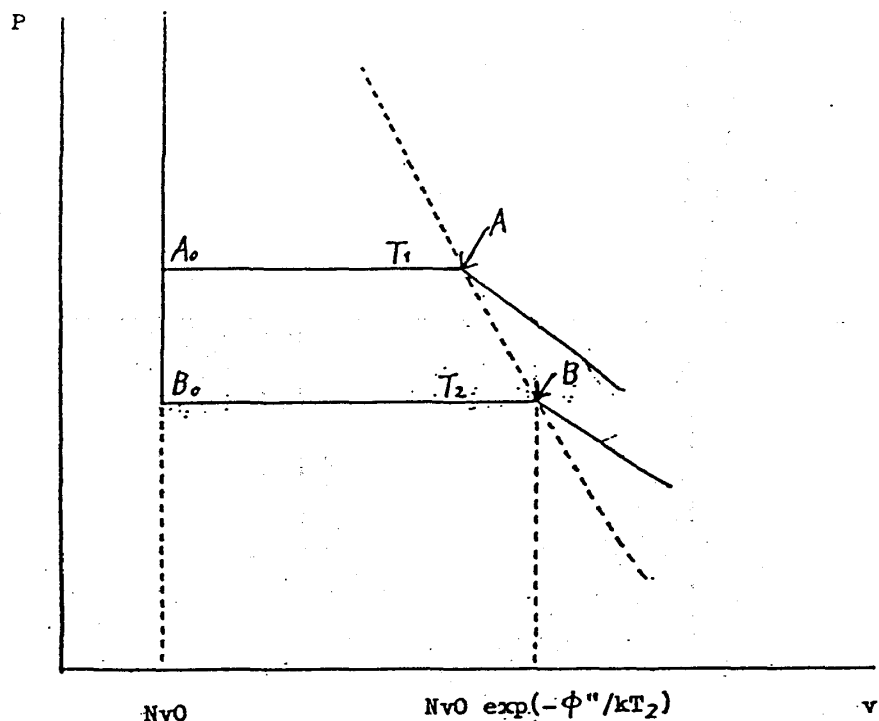


Fig 5 Relationship between p and v

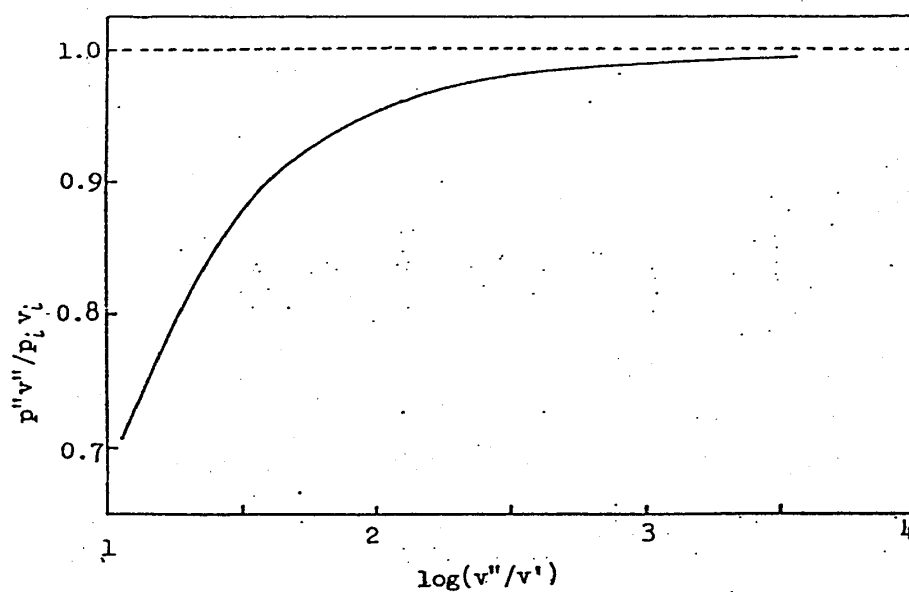


Fig 6 Relationship between $p''v''/p_i v_i$ and $\log(v''/v_i)$ (Ref.7)

----- Ideal gas

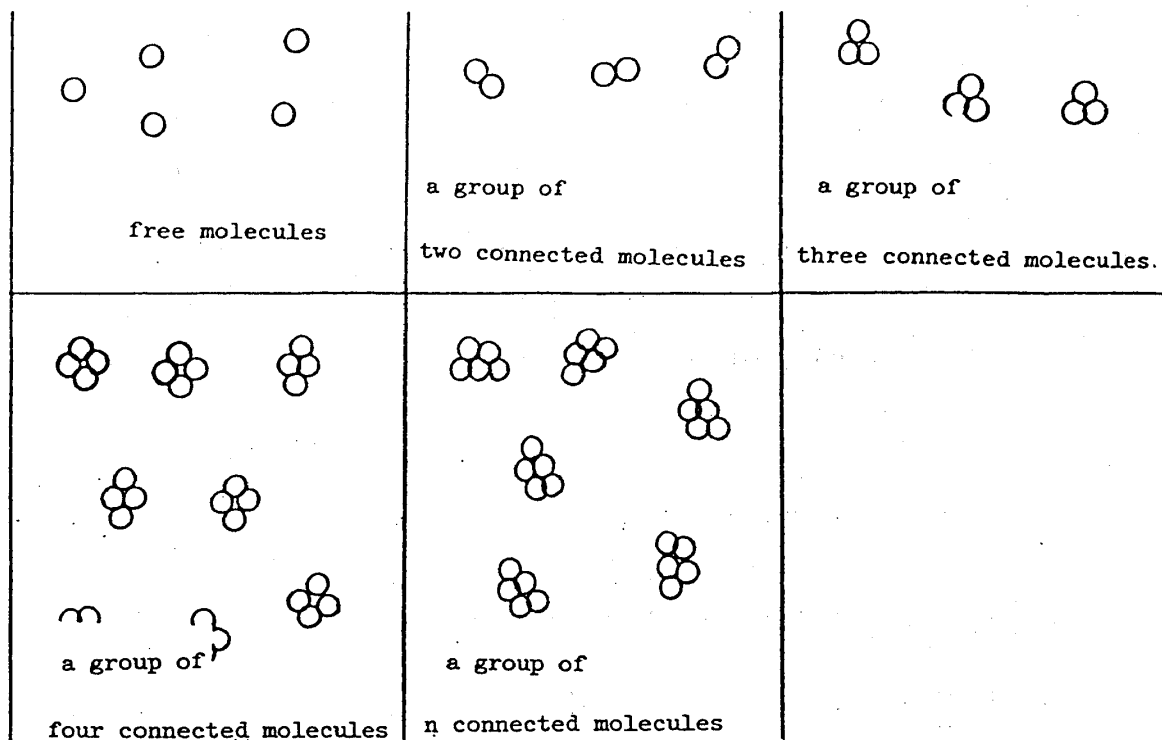


Fig7 schematic drawing of connected molecules

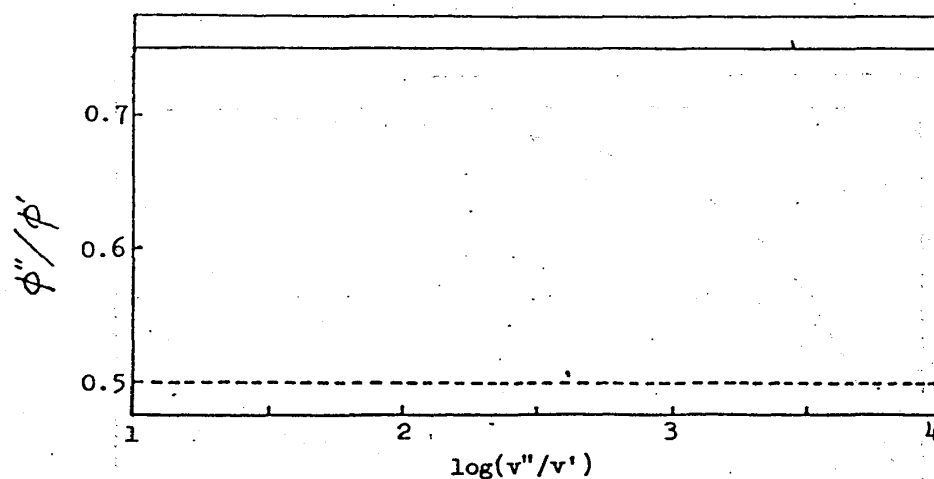


Fig 8 relationship between ϕ''/ϕ' and $\log(v''/v')$

— (6)
- - -

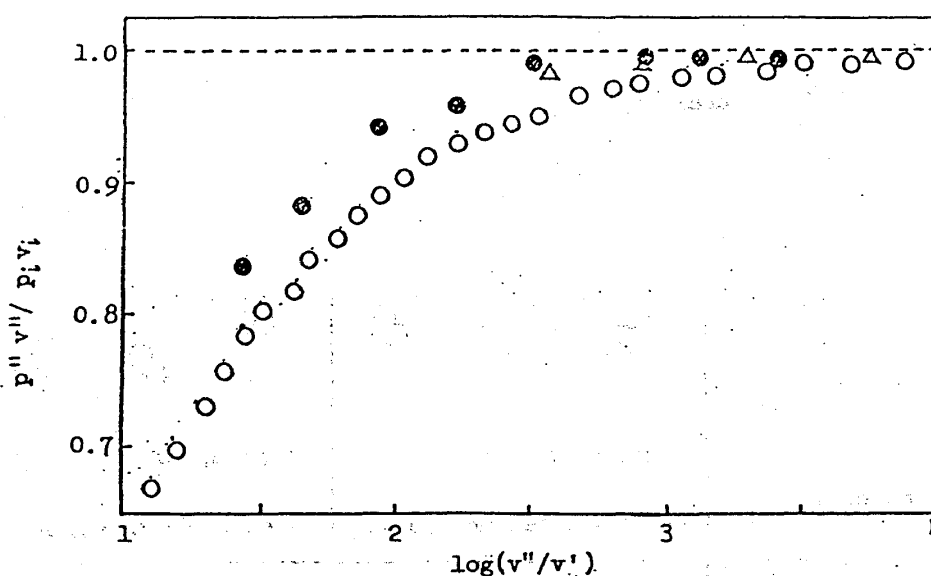


Fig 9 Relationship between $p'' v'' / p' v'$ and $\log(v''/v')$ (Ref. 1)

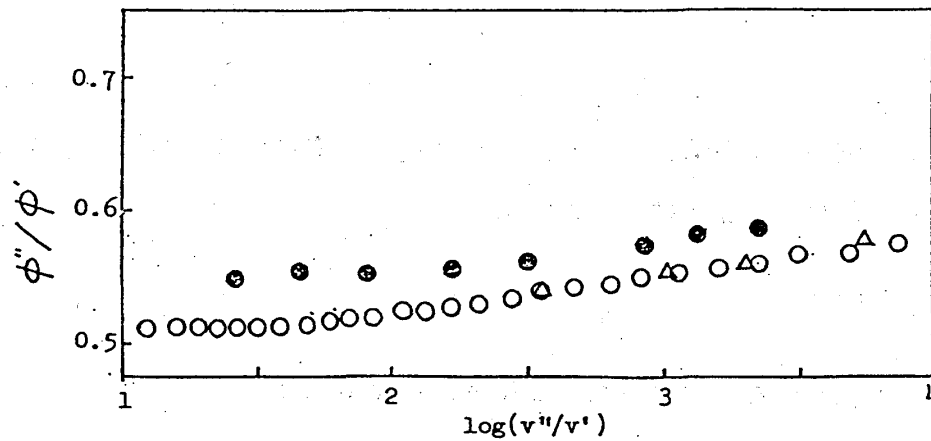
○ : H_2O ⊙ : CH_3Cl Δ : CH_2Cl_2
- - - Ideal gas

$$N = a \int_0^L \int_0^L \int_0^L \exp(-\phi/kT) dx dy dz \quad \phi = 0$$

$$= a \int_0^L \int_0^L \int_0^L dx dy dz \quad a : \text{定数}$$

$L : \text{容器の辺の長さ}$

又 $\phi \neq 0$ の時は ($\phi \neq 0$ が $\phi = 0$ と混合して存在する)

Fig 10 Relationship between ϕ''/ϕ' and $\log(v''/v')$ (Ref. 1)O: H₂O●: CH₃Cl△: CH₂Cl

$$N = a_1 \int_0^L \int_0^L \int_0^L \exp(-\phi/kT) dx dy dz \quad (12)$$

a_1/a の比が、両者の圧力比を与える。なぜならば $\phi = 0$ の領域も $\phi \neq 0$ の領域も壁に作用する圧力は同じであり $\phi \neq 0$ の所に仮想的に理想気体を入れたとして計算すべきだからである。

(10)はこの方式によって計算され、実験式と半定量的一致を見た。一般の式からは、このような結果は出ない。

次に、3分子以上が束になって気相に放出される確率は、単分子、2結合分子の場合に比して小さく、単に2相分離を説明するだけなら、単分子と2結合分子を論ずるだけで十分である。特にガス比容積が液滴比容積の1000倍ともなれば、ほとんど3分子以上の効果は考えなくてよい。しかし一般性を持たせるために、これらの項について考察すれば、 n 個の分子が液面をはなれる時、この分子群が n 個の分子から成り立っているとすると、(グループは球とし、半径 r)

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \propto n \quad (13)$$

$$4\pi r^2 \propto n^{\frac{2}{3}} \quad (14)$$

よってクラスターの表面には $n^{\frac{2}{3}}$ に比例した分子がならぶ。この n 個分子グループがかたまりとなって液面をはなれるためには

$$n^{\frac{2}{3}} \phi'' \quad (15)$$

のエネルギーが必要である。よって n 個の分子グループが液面をはなれる確率は

$$\exp(n^{\frac{2}{3}}\phi''/kT) \quad (16)$$

に比例する。これは n 個の分子が気相より液面に流れ込む確率に比例する。つまり 3 つ以上の分子グループが液面をはなれる確率は、近似的に、

$$\sum_{n=3}^{\infty} \exp(n^{\frac{2}{3}}\phi''/kT) \quad (17)$$

となる。この確率の単独分子が液面をはなれる確率に対する比は

$$N \sum_{n=3}^{\infty} n \exp(n^{\frac{2}{3}}\phi''/kT) / \exp(\phi''/kT) \quad (18)$$

となる。これは T が 0 に近づくにつれて 0 に近づく。又グループ内の分子の個数に着目した場合、グループ内分子の、単独分子が液面を離れる確率に対する比は

$$\sum_{n=3}^{\infty} n \exp(n^{\frac{2}{3}}\phi''/kT) / \exp(\phi''/kT) \quad (19)$$

となる。容器内の分子の総数をかりに N とすれば、結合した分子の総数は

$$N \sum_{n=3}^{\infty} n \exp(n^{\frac{2}{3}}\phi''/kT) / \exp(\phi''/kT) \quad (20)$$

2 体問題近似の場合はお互いのポテンシャルに落ちこむ深さは ϕ であったが、多体問題の場合は ϕ'' によって近似すると、圧力項からとりのぞかなくてはならない分子数は、(20) の $(1.0 - \exp \phi''/kT) \cdot 100\%$ に相当、 $\exp(\phi''/kT) \cdot 100\%$ は圧力として寄与する。理想気体状態では

$$p_i v_i = N k T$$

これに以上に述べた修正を加えると、

$$p''v''/p_i v_i = 1.0 - A 10.0 \cdot \exp(\phi''/kT) / \exp(\phi/kT) - A' \left(\sum_{n=3}^{\infty} n \exp(n^{\frac{2}{3}}\phi''/kT) / \exp(\phi''/kT) \right) \dots \quad (21)$$

となる。ただし第 3 項は省略してよい。 ($A' = 1.0 - \exp \phi''/kT$)

結 論

分子が遠方から力を及ぼし合うのが凝縮の本質ではなく、液相と気相間の詳細釣合の原理が凝縮の本質であることが解明され、次の結論を得た。 v'' : 飽和蒸気比容積, v' : 液滴比容積, i : 理想気体, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度, ϕ'' : 液面ポテンシャル, ϕ' : 液中ポテンシャル, ϕ : 単分子ポテンシャル。

$$1. \quad v'' \doteq v' \exp(-\phi''/kT)$$

$$2. \quad p''v''/p_i v_i \doteq 1.0 - A \cdot 10.0 (\exp \phi''/kT) / \exp \phi/kT$$

$$3. \quad \phi''/\phi' = 0.5 \sim 0.6$$

$$A = 1 - \exp \phi/kT$$

参考文献

- 1) I. Tanishita. *Netsukogaku Handbook* pp. 102-119 (Sankaido 1958)
- 2) K. Ikeda. J. Phys. Soc. Jpn. 5. (1985) 3268.
- 3) K. Ikeda. and T. Takano, Prog. Theor. Phys. 65. (1981) 1542.
- 4) 日本物理学会秋分科会 1967 14aT1